

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002155

International filing date: 14 February 2005 (14.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-057289
Filing date: 02 March 2004 (02.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

09.06.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 5 7 2 8 9

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

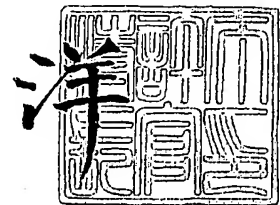
J P 2 0 0 4 - 0 5 7 2 8 9

出 願 人
Applicant(s): コニカミノルタオプト株式会社

2 0 0 5 年 6 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 4 8 0 3 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 OH0044461
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02B 13/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンタ
 ー株式会社内
 【氏名】 中村 和明
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンタ
 ー株式会社内
 【氏名】 倉地 育夫
【特許出願人】
 【識別番号】 303000408
 【氏名又は名称】 コニカミノルタオプト株式会社
 【代表者】 松丸 隆
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 201559
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

ハロゲン化チタン及び一般式 R_nAlX_{3-n} (式中、 n は $1 < n \leq 2$ を表し、 R は炭化水素基、 X はハロゲン原子を表す。) で表される有機アルミニウムからなる触媒を用いオレフィンを重合して得られた重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

【請求項 2】

ハロゲン化チタン及び一般式 R_nAlX_{3-n} (式中、 n は $1 < n \leq 2$ を表し、 R は炭化水素基、 X はハロゲン原子を表す。) で表される有機アルミニウムからなる触媒を用いオレフィンを重合して得られた重合体中の炭素-炭素二重結合を水素化した重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

【請求項 3】

前記オレフィンが環状オレフィンを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光学用樹脂レンズ。

【請求項 4】

前記オレフィンが環状オレフィン及び非環状オレフィンを含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の光学用樹脂レンズ。

【請求項 5】

前記重合体が可塑剤または酸化防止剤を含むことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の光学用樹脂レンズ。

【請求項 6】

少なくともブルーレーザを用いるピックアップ装置に用いられることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の光学用樹脂レンズ。

【書類名】明細書

【発明の名称】光学用樹脂レンズ

【技術分野】

【0001】

本発明は、主に情報記録装置に用いられる光学用樹脂レンズに関する。

【背景技術】

【0002】

光学的に透明なプラスチックはその軽量性、量産性の高さから光学製品に広く用いられている。カメラ、フィルム一体型カメラ（レンズ付きフィルム）、ビデオカメラ等の各種カメラ、CD、CD-ROM、CD-R、CD-RW、CD-Video、MO、DVD等の光ピックアップ装置、複写機及びプリンター等のOA機器といった各種機器等に使用される高性能光学用レンズには、これまでポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリカーボネート（PC）、シクロポリオレフィン（CO）等の透明熱可塑性樹脂を用いて射出成型されたプラスチックレンズ等がその光学系の一部または全部に使用されてきた。

【0003】

例えば、PMMA（ポリメチルメタクリレート）は光学異方性が小さくよく利用されている樹脂だが、屈折率が1.49と小さく、吸湿性が大きい、湿度変化による膨縮が大きい、耐熱性が比較的低い等という問題点があった。

【0004】

このような欠点を改善することを目的にメチルメタクリレートの側鎖に嵩高く、疎水性の置換基を有するメタクリレートモノマーを共重合する等の方法が数多く報告されているが、長時間レーザ光を照射した条件下で高精度や高安定性を求められるプラスチックレンズに使用するには、耐熱性の問題が残されていた。また、従来公知のPC（ポリカーボネート）は、屈折率が1.59と比較的大きく、吸湿性は比較的小さいという特性を有し、レンズ、光ディスク等に用いられているが、一方で、熔融粘度が高く、成型時に歪が残りやすい、またベンゼン環が分子配向を起こしやすく、成型時に光学異方性が生じやすいという問題点があった。

【0005】

この問題点を解決するために、分子量を小さくして熔融粘度を低下させて成型性を向上させたり、分子配向を軽減させる目的で、側鎖にベンゼン環を有するポリスチレンとのブロック共重合をしたり、側鎖にベンゼン環を有するモノマーを用いる等の方法が開示されている。

【0006】

しかし、成型樹脂の強度低下や相分離のために光学的な不均一性が生じやすかったり、流動性が改善されにくい等から必ずしも満足し得るものではなく、耐熱性が比較的高い樹脂であるが、成型体が複屈折を生じやすいので、高精度が要求されるプラスチックレンズには用いられていないのが現状である。

【0007】

また、骨格全体またはその一部に環状構造を有するシクロポリオレフィン（青色透過性を持つが、PC（ポリカーボネート）と比較して、光学異方性は小さいものの、高性能プラスチックレンズとして用いるには必ずしも満足できるものではなく、その改良が鋭意検討されている。

【0008】

例えば、低複屈折、高耐熱性、高耐湿性を有するシクロポリオレフィン系重合体（特許文献1参照。）や、シクロポリオレフィン系重合体を水素添加処理することにより、色相改善を目的として開発されたポリマー（特許文献2参照。）、スチレンとブタジエンとのブロック共重合体の芳香環部分を含む不飽和結合を水素化した特定構造の共重合体が透明性、低複屈折性、機械的強度に優れ、大型で薄型のレンズの作製を可能にした樹脂（特許文献3参照。）等、材料の改良がなされてきたが、PMMAよりも耐熱性の高い材料を使用しても、長時間レーザ光を照射すると、物性が損なわれるといった問題が依然未解決の

出証特 2005-3048030

まま残されていた。

【0009】

近年CD-R、DVDやMO等の光を使った高密度高速記録方式が盛んに研究され、実用化されている中で、光学系に求められる基準はさらに厳しくなっている。高速にディスクが回転する場合、光学性能がデータ書込及び読み出し精度に大きく響いてくる。また、高密度を求める場合にも、光学系の集光力とその安定性が記録密度に直接影響する。光学異方性が大きいと、焦点が1点に定まらず、高密度、高速どちらにとっても不利である。

【0010】

一方、VTRやデジタルスチルカメラ(DSC)等は、より高解像度を求めて研究が盛んに行われているが、これらにはCCD配列と撮影シーンの周波数の関係でモアレ縞を生じ、撮像に縞模様が現れる場合がある。この現象を防ぐためにローパスフィルタが用いられるが、これら撮像機器のプラスチックレンズにはPC(ポリカーボネート)を用いる場合が多く、レンズ自体の光学異方性が大きいいため1枚のローパスフィルタでは縞模様を解消できず、2枚以上で対応せざるを得ないという問題点がある。

【0011】

ローパスフィルタは水晶を用いるため高価であり、これではコスト高となるという問題点がある。上記問題を解決するため光学異方性が小さく、かつ、屈折率が高い素材としては、フルオレン骨格を含む樹脂または光学用レンズ(特許文献4～9参照。)が挙げられる。しかしながら、光学性能の要求が厳しく、作製も難しい高密度高速記録用、あるいは撮像用等の高性能光学用レンズに適用した例はない。また、近年、これらの高性能レンズは小型軽量化の流れからどんどん小さくなっている。

【0012】

上記のような高性能光学用レンズを、成型法等を用いて樹脂を加工する場合、前記樹脂の注入部は圧力が集中するので、ひずみが生じやすく、特に小さいレンズを作る場合、面積の割合からそのひずみが光学面に影響を及ぼしやすく、その結果、内部応力が発生し、光学異方性を生じやすいという問題点がある。また、長時間のレーザ照射またはその他の光エネルギー照射条件下での温度が上がれば、レンズ中の白濁発生という問題点が顕著に現れるが、解決手段は提案されていないのが現状である。

【特許文献1】特開平5-230148号公報

【特許文献2】特開2002-105131号公報

【特許文献3】特開2002-148401号公報

【特許文献4】特開平7-198901号公報

【特許文献5】特開平8-109249号公報

【特許文献6】特開平9-302077号公報

【特許文献7】特開平8-160222号公報

【特許文献8】特開平5-215902号公報

【特許文献9】特開平6-287230号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、長時間のレーザ照射またはその他の光エネルギー照射条件下でも光学特性が劣化しない高耐久性を示す光学用樹脂レンズを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。

【0015】

(請求項1)

ハロゲン化チタン及び一般式 R_nAlX_{3-n} (式中、 n は $1 < n \leq 2$ を表し、 R は炭化水素基、 X はハロゲン原子を表す。)で表される有機アルミニウムからなる触媒を用いオレフィンを重合して得られた重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

出証特2005-3048030

【0016】

(請求項2)

ハロゲン化チタン及び一般式 R_nAlX_{3-n} (式中、 n は $1 < n \leq 2$ を表し、 R は炭化水素基、 X はハロゲン原子を表す。) で表される有機アルミニウムからなる触媒を用いオレフィンを重合して得られた重合体中の炭素-炭素二重結合を水素化した重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

【0017】

(請求項3)

前記オレフィンが環状オレフィンを含有することを特徴とする請求項1または2に記載の光学用樹脂レンズ。

【0018】

(請求項4)

前記オレフィンが環状オレフィン及び非環状オレフィンを含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光学用樹脂レンズ。

【0019】

(請求項5)

前記重合体が可塑剤または酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の光学用樹脂レンズ。

【0020】

(請求項6)

少なくともブルーレーザを用いるピックアップ装置に用いられることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の光学用樹脂レンズ。

【発明の効果】

【0021】

本発明により、長時間のレーザ照射またはその他の光エネルギー照射条件下でも光学特性が劣化しない高耐久性を示す光学用樹脂レンズを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明者は鋭意研究の結果、ハロゲン化チタン及び一般式 R_nAlX_{3-n} (式中、 n は $1 < n \leq 2$ を表し、 R は炭化水素基、 X はハロゲン原子を表す。) で表される有機アルミニウムからなる触媒を用いオレフィンを重合して得られた重合体、または、該重合体中の炭素-炭素二重結合を水素化した重合体を用いることにより、長時間のレーザ照射またはその他の光エネルギー照射条件下でも光学特性が劣化しない高耐久性を示す光学用樹脂レンズが得られることを見出した。

【0023】

また、本発明の効果をより発現するには、前記オレフィンが環状オレフィンを含有すること、前記オレフィンが環状オレフィン及び非環状オレフィンを含有すること、前記重合体が可塑剤または酸化防止剤を含有することが好ましい。

【0024】

以下本発明を詳細に説明する。

【0025】

ポリオレフィン類の重合は1953年にKarl Zieglerがリチウムやアルミニウム等の有機アルカリ金属を用い、10気圧程度の穏和な条件下においてエチレンを重合させることができるZiegler触媒を発見し、1954年にNattaが $TiCl_4$ を還元して結晶性の $TiCl_3$ とした後、アルキルアルミニウムと組み合わせ結晶性のポリプロピレンの重合に成功してから勢力的に研究が行なわれた。

【0026】

エチレンの重合は当初 $TiCl_4$ をそのまま用いていたため、重合容器壁面へのポリマー付着やポリマー粒子の性状不良といった生産性悪化をもたらすという問題を抱えていた。その後の改良で $TiCl_4$ を還元して得られる不溶性の $TiCl_3$ を用いることで工業化

に至ったが、重合活性が低くポリマー中に多量に残留する触媒成分を除去するための煩雑な脱灰工程を必要とした。またポリプロピレンでは立体規則性が不十分であったため、アタクチックポリマーを除去する工程も必要になる等、製造プロセスも煩雑でエネルギー多消費であった。1973年のオイルショックを境に電力、用役等の大幅高騰は製造プロセスの徹底的な簡素化や収率、選択性の大幅改良を必要不可欠とした。この命題解決に向けたアプローチとして1968年に三井石油化学はエチレンに極めて高い活性を示す $MgCl_2$ 担持型Ti触媒を見出した。その後種々の高重合活性担体付オレフィン重合用触媒が種々提案されている。例えば、特開昭48-92489号には、ジフェニルシランジオールとグリニヤール化合物との反応生成物に、チタンまたはバナジウムのハロゲン化合物を反応させて得られる固体触媒をエチレンの重合に使用することが提案されている。また、特開昭46-34098号及び同47-42137号においてはマグネシウムのアルコールとハロゲン化チタンとの反応生成物を、また特開昭45-9548号においてはマグネシウムの酸化化合物とハロゲン化チタンとの反応生成物をオレフィンの重合に使用することが提案されている。1975年には三井石油化学、Montedison社は $MgCl_2$ 担持型Ti触媒に電子供与体を導入した触媒が、重合活性と立体規則性のいずれも高めることを見出し、プロピレンの立体規則性重合についても高活性化をもたらした。

【0027】

光学用樹脂レンズに用いられているシクロオレフィンの重合は、MoまたはWを触媒としたシクロブテン、シクロペンテンの開環メタセシス重合が1964年にNatta等により見い出されて以来、1992年にGrubbs等により発表されたRuのビニルカルベン錯体等種々の高活性触媒が開発され、また高立体選択性の開発が行なわれてきた。しかし現在開環メタセシス重合を用いたポリマーが光学材料として利用されているが、本発明の目的である長時間のブルーレーザ照射またはその他の高光エネルギー照射条件下では、光学特性の劣化を示し、高耐久性を示す光学用樹脂レンズが得られていないのが現状である。

【0028】

そこで、本発明者等はそのような欠点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ハロゲン化チタン及び特定の有機アルミニウム化合物からなる触媒を使用して得られた重合体を用い、光学特性の耐久性が高い光学用樹脂レンズが得られるという知見を得て、本発明を完成するに至った。

【0029】

本発明で使用する触媒は、ハロゲン化チタン及び一般式 R_nAlX_{3-n} （式中、 n は $1 < n \leq 2$ を表し、 R は炭化水素基、 X はハロゲン原子を表す。）で表される有機アルミニウムからなる。

【0030】

本発明に用いられるこれらの各成分について説明する。

【0031】

（ハロゲン化チタン）

本発明に用いられるハロゲン化チタンとしては、一般式 TiX_n （式中、 X はCl、Br、Iを、 n は2～4を表す。）で表される化合物が挙げられる。具体例としては四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン、三塩化チタン、二塩化チタン、またオキシ二塩化チタンのようなオキシジハロゲノチタン等が挙げられる。この中で、特に四塩化チタン、三塩化チタンが好ましい。三塩化チタンとしては例えば四塩化チタンを水素、アルミニウム等で還元したもの、または四塩化チタンを有機アルミニウムで還元して得られたものを用いることができる。また三塩化チタンと他の金属ハライドの固溶体または共晶体の型でも用いることができる。

【0032】

（有機アルミニウム化合物）

本発明の第2成分として使用される有機アルミニウム化合物は、一般式 R_nAlX_{3-n} （式中、 n は1、2を表し、 R は炭化水素基、 X はハロゲン原子を表す。）で表される。R

は炭化水素基を表し、炭素数が1～18の直鎖または分岐アルキル基、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基を含むものであってもよい。またXはCl、Br、Iで表されるハロゲンである。

【0033】

具体例としては、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド、ジメチルアルミニウムアイオダイド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジ-n-プロピルアルミニウムクロリド、ジ-i-プロピルアルミニウムクロリド、ジ-n-ブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、ジフェニルアルミニウムクロリド等、また上記有機アルミニウムとメチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニウムジブロミド、メチルアルミニウムジアイオダイド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミド、エチルアルミニウムジアイオダイド、n-プロピルアルミニウムジクロリド、n-プロピルアルミニウムジブロミド、n-プロピルアルミニウムジアイオダイド、シクロヘキシルアルミニウムジクロリド、シクロヘキシルアルミニウムジブロミド、シクロヘキシルアルミニウムジアイオダイド、メチルアルミニウムセスキクロリド、メチルアルミニウムセスキブロミド、メチルアルミニウムセスキアイオダイド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド、エチルアルミニウムセスキアイオダイド等との混合物の形で用いることができる。なお上記有機アルミニウム化合物は上記化合物に限定されるものではない。

【0034】

本発明で用いられる触媒成分のハロゲン化チタンと有機アルミニウムのモル比は10:1～1:50の範囲から選ぶことができるが、2:1～1:10の範囲が好ましい。

【0035】

本発明において、重合または共重合反応は、不活性化炭化水素溶媒等の存在下で溶液重合、あるいはスラリー重合、そして溶媒不存在下での気相重合等種々の重合方法を取ることができる。また、重合法は連続式でもバッチ式でも可能である。更に、必要に応じて公知の第3成分を添加することもできる。

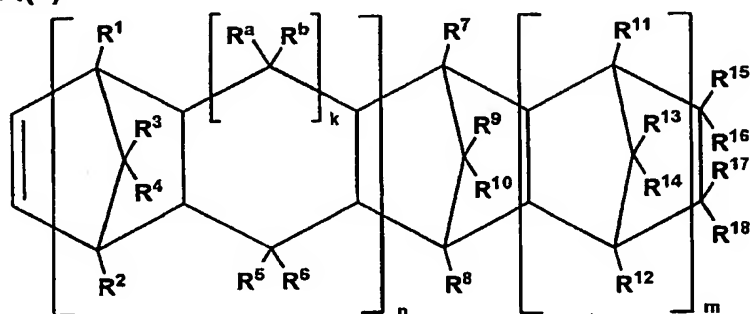
【0036】

重合体を構成する環状オレフィンとしては、下記一般式(1)または(2)で表される環状オレフィンが挙げられる。

【0037】

【化1】

一般式(1)



【0038】

式中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、kは0または1である。なおkが1の場合には、kを用いて表される環は6員環となり、kが0の場合にはこの環は5員環となる。

【0039】

$R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a 及び R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここで、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

【0040】

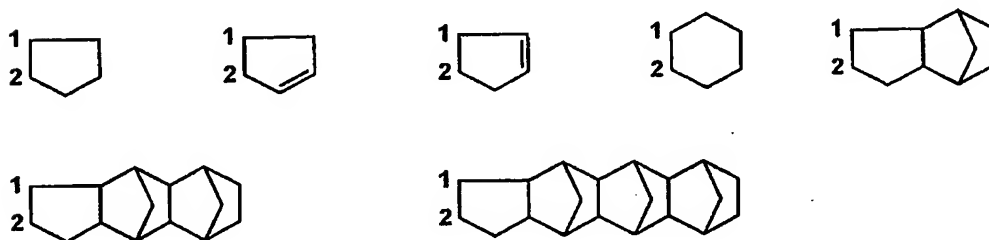
また、炭化水素基としては、通常、炭素原子数 1～20 のアルキル基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 3～15 のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基及びオクタデシル基等が挙げられる。これらアルキル基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0041】

シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。さらに上記一般式 (1) において、 R^{15} と R^{16} とが、 R^{17} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{17} とが、 R^{16} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{18} とが、あるいは R^{16} と R^{17} とがそれぞれ結合して (互いに共同して)、単環または多環の基を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。ここで形成される単環または多環としては、具体的に以下のようなものが挙げられる。

【0042】

【化2】



【0043】

なお上記例示において、1 または 2 の番号を付した炭素原子は、前記一般式 (1) においてそれぞれ R^{15} (R^{16}) または R^{17} (R^{18}) 結合している炭素原子を表す。

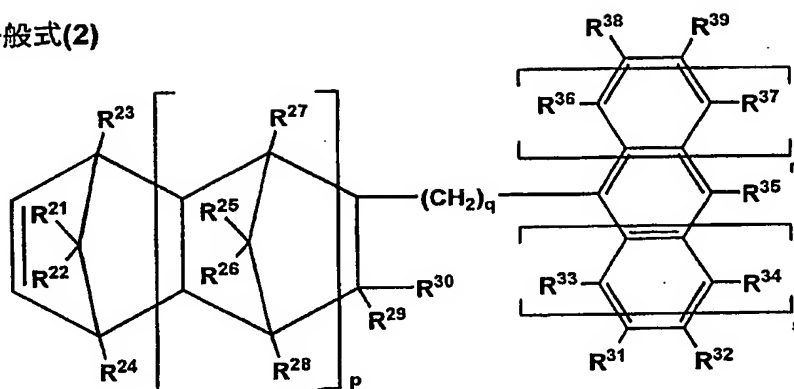
【0044】

また、 R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数 2～20 のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な例としては、エチリデン基、プロピリデン基及びイソプロピリデン基が挙げられる。

【0045】

【化3】

一般式(2)



【0046】

式中、 p 及び q はそれぞれ独立に、0 または正の整数であり、 r 及び s はそれぞれ独立に、0、1 または 2 である。また、 $R^{21} \sim R^{39}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。

【0047】

ここでハロゲン原子は、上記一般式(1)中のハロゲン原子と同じである。また炭化水素基としては、通常、炭素原子数 1~20 のアルキル基、炭素原子数 3~15 のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基及びオクタデシル基等が挙げられる。これらアルキル基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0048】

シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基等が挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエチル基等が挙げられる。

【0049】

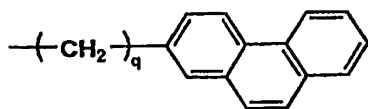
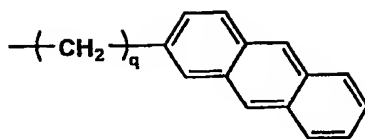
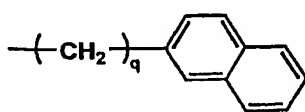
アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。ここで、 R^{29} 及び R^{30} が結合している炭素原子と、 R^{33} が結合している炭素原子または R^{31} が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数 1~3 のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち、上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 R^{29} と R^{33} とが、または、 R^{30} と R^{31} とが互いに共同して、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$)、エチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) またはプロピレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

【0050】

さらに、 $r = s = 0$ のとき、 R^{35} と R^{32} または R^{35} と R^{39} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。具体的には、 $r = s = 0$ のとき、 R^{35} と R^{32} とにより形成される以下のような芳香族環が挙げられる。

【0051】

【化4】



【0052】

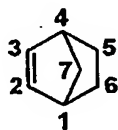
ここで、 q は一般式(2)における q と同じである。上記のような一般式(1)または(2)表される環状オレフィンとしては、具体的には、ビシクロ-2-ヘプテン誘導体(ビシクロヘプト-2-エン誘導体)、トリシクロ-3-デセン誘導体、トリシクロ-3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ-3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ-3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ-3-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-4-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ-5-ドコセン誘導体、ノナシクロ-5-ペンタコセン誘導体、ノナシクロ-6-ヘキサコセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体等が挙げられる。

【0053】

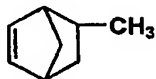
以下に上記のような一般式(1)または(2)で表される環状オレフィンのより具体的な例を示す。

【0054】

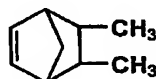
【化5】



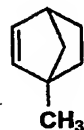
ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
(=ノルボルネン)



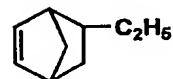
5-メチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



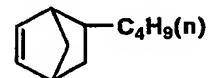
5,6-ジメチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



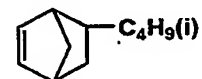
1-メチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



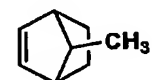
5-エチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-n-ブチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-イソブチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

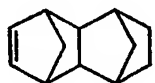


7-メチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

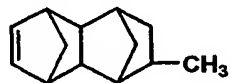
等のビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体；

【0055】

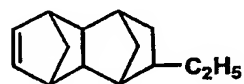
【化 6】



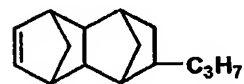
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



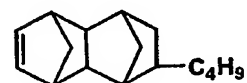
8-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



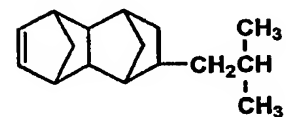
8-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-プロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



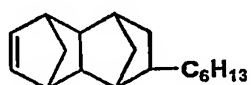
8-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



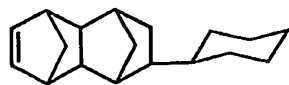
8-イソブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0056】

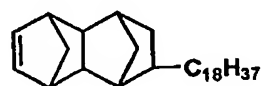
【化7】



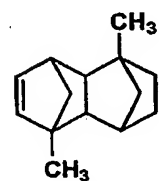
8-ヘキシルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



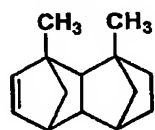
8-シクロヘキシルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



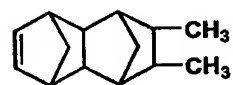
8-ステアリルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



5,10-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



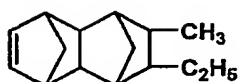
2,10-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



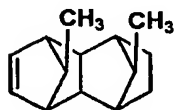
8,9-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

【0057】

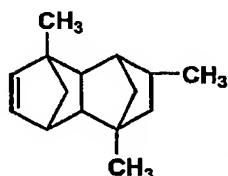
【化 8】



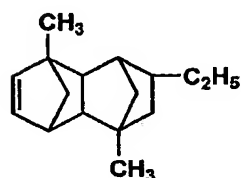
8-エチル-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



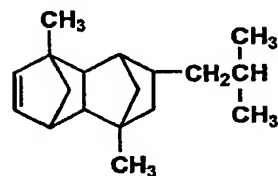
11,12-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



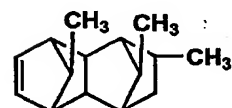
2,7,9-トリメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



2,7-ジメチル-9-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



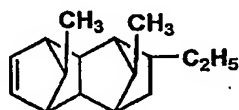
9-イソブチル-2,7-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



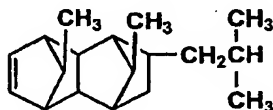
9,11,12-トリメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0058】

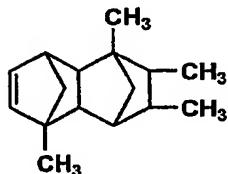
【化9】



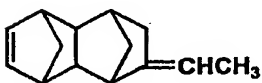
9-エチル-11,12-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



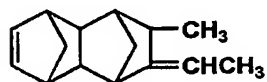
9-イソブチル-11,12-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



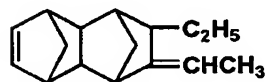
5,8,9,10-テトラメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



8-エチリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



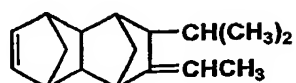
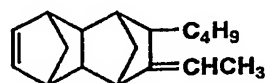
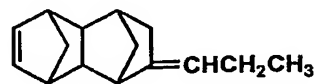
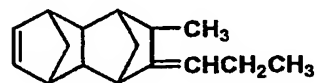
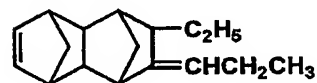
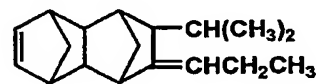
8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

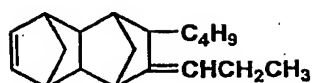
【0059】

【化10】

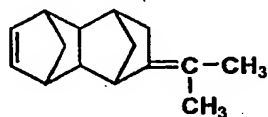
8-エチリデン-9-イソプロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン8-n-プロピリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン8-n-プロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

【0060】

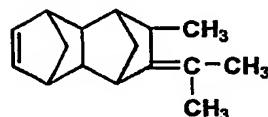
【化 11】



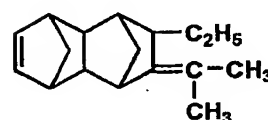
8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



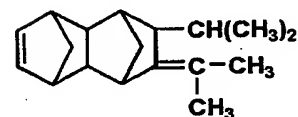
8-イソプロピリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



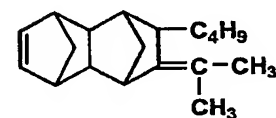
8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



8-イソプロピリデン-9-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



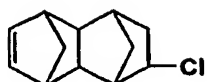
8-イソプロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



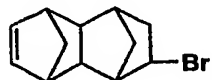
8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

【0061】

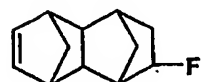
【化12】



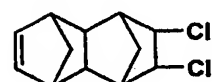
8-クロロテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-ブロモテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-フルオロテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

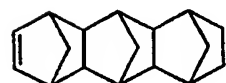


8,9-ジクロロテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

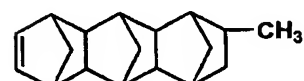
等のテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン誘導体；

【0062】

【化13】



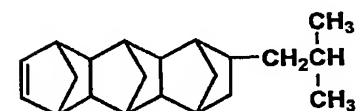
ヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン



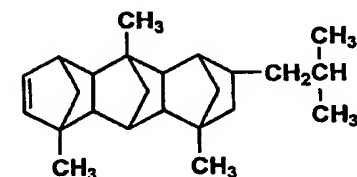
12-メチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン



12-エチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン



12-イソブチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン

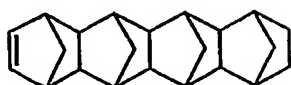


1,6,10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン

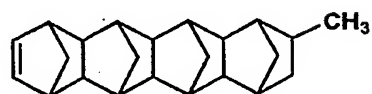
等のヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン誘導体；

【0063】

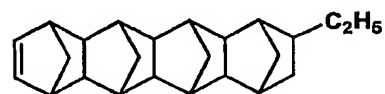
【化14】



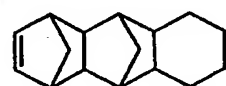
オクタシクロ

[8.8.0.1^{2.9.14.7.11.18.113.16.0^{3.8.012.17}}]-5-ドコセン

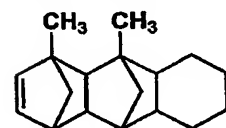
15-メチルオクタシクロ

[8.8.0.1^{2.9.14.7.11.18.113.16.0^{3.8.012.17}}]-5-ドコセン

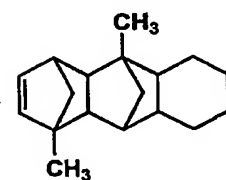
15-エチルオクタシクロ

[8.8.0.1^{2.9.14.7.11.18.113.16.0^{3.8.012.17}}]-5-ドコセン等のオクタシクロ[8.8.0.1^{2.9.14.7.11.18.113.16.0^{3.8.012.17}}]-5-ドコセン誘導体；

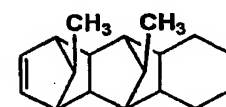
ペンタシクロ

[6.6.1.1^{3.6.02.7.09.14}]-4-ヘキサデセン

1,3-ジメチルペンタシクロ

[6.6.1.1^{3.6.02.7.09.14}]-4-ヘキサデセン

1,6-ジメチルペンタシクロ

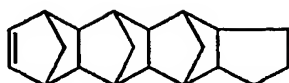
[6.6.1.1^{3.6.02.7.09.14}]-4-ヘキサデセン

15,16-ジメチルペンタシクロ

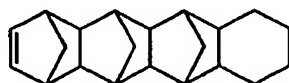
[6.6.1.1^{3.6.02.7.09.14}]-4-ヘキサデセン等のペンタシクロ[6.6.1.1^{3.6.02.7.09.14}]-4-ヘキサデセン誘導体；

【0064】

【化15】

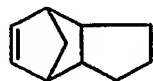


ヘプタシクロ
[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-エイコセン

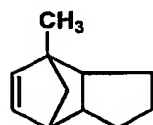


ヘプタシクロ
[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-ヘンエイコセン

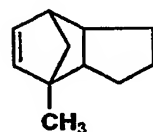
等のヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体あるいは
ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；



トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン



2-メチルトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン

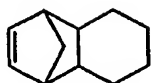
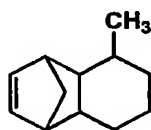
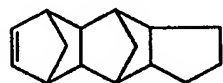
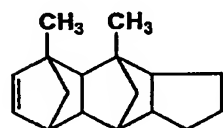
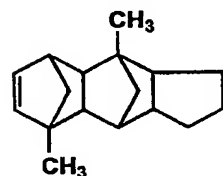
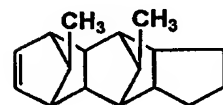
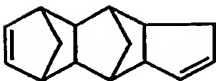


5-メチルトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン

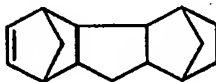
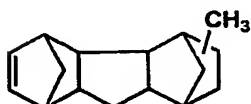
等のトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン誘導体；

【0065】

【化16】

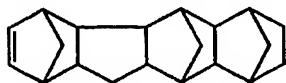
トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン10-メチルトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン等のトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン誘導体；ペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン1,3-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン1,6-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン14,15-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン等のペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン誘導体；【0066】
【化17】ペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4,10-ペンタデカジエン

等のジエン化合物；

ペンタシクロ
[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ペンタデセンメチル置換ペンタシクロ
[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ペンタデセン等のペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ペンタデセン誘導体；

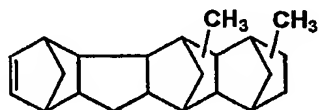
【0067】

【化18】



ペンタシクロ

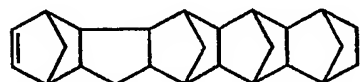
[8.7.0.1^{3.6}.1^{10.17}.1^{12.15}.0^{2.7}.0^{11.16}]-4-エイコセン



ジメチル置換ヘプタシクロ

[8.7.0.1^{3.6}.1^{10.17}.1^{12.15}.0^{2.7}.0^{11.16}]-4-エイコセン

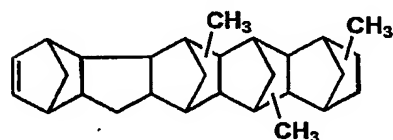
等のヘプタシクロ[8.7.0.1^{3.6}.1^{10.17}.1^{12.15}.0^{2.7}.0^{11.16}]-4-エイコセン誘導体；



ノナシクロ

[10.9.1.1^{4.7}.1^{13.20}.1^{15.18}.0^{3.8}.0^{2.10}.0^{12.21}.0^{14.19}]

-5-ペンタコセン



トリメチル置換基ノナシクロ

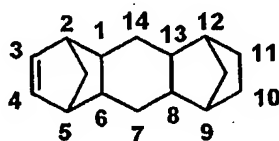
[10.9.1.1^{4.7}.1^{13.20}.1^{15.18}.0^{3.8}.0^{2.10}.0^{12.21}.0^{14.19}]

-5-ペンタコセン

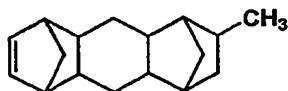
等のノナシクロ[10.9.1.1^{4.7}.1^{13.20}.1^{15.18}.0^{3.8}.0^{2.10}.0^{12.21}.0^{14.19}]-5-ペンタコセン
誘導体；

【0068】

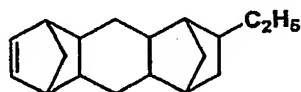
【化19】



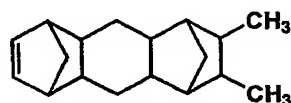
ペンタシクロ

[8.4.0.1^{2.5.1}^{9.12.0}^{8.13}]-3-ヘキサデセン

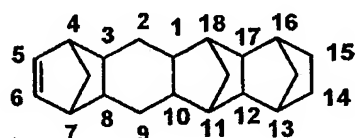
11-メチルペンタシクロ

[8.4.0.1^{2.5.1}^{9.12.0}^{8.13}]-3-ヘキサデセン

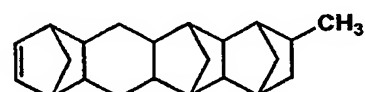
11-エチルペンタシクロ

[8.4.0.1^{2.5.1}^{9.12.0}^{8.13}]-3-ヘキサデセン

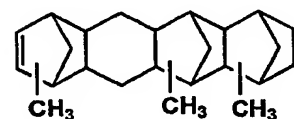
10,11-ジメチルペンタシクロ

[8.4.0.1^{2.5.1}^{9.12.0}^{8.13}]-3-ヘキサデセン等のペンタシクロ[8.4.0.1^{2.5.1}^{9.12.0}^{8.13}]-3-ヘキサデセン誘導体；

ヘプタシクロ

[8.8.0.1^{4.7.1}^{11.18.1}^{13.16.0}^{3.8.0}^{12.17}]-5-ヘンエイコセン

15-メチルヘプタシクロ

[8.8.0.1^{4.7.1}^{11.18.1}^{13.16.0}^{3.8.0}^{12.17}]-5-ヘンエイコセン

トリメチルヘプタシクロ

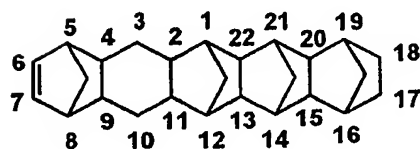
[8.8.0.1^{4.7.1}^{11.18.1}^{13.16.0}^{3.8.0}^{12.17}]-5-ヘンエイコセン

-5-ヘンエイコセン

等のヘプタシクロ[8.8.0.1^{4.7.1}^{11.18.1}^{13.16.0}^{3.8.0}^{12.17}]-5-ヘンエイコセン誘導体；

【0069】

【化20】



ノナシクロ

[10.10.1.1^{5.8.1}^{14.21.1}^{16.19.0}^{2.11.0}^{4.9.0}^{13.22.0}^{15.20}]-5-ヘキサコセン

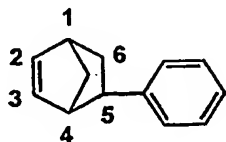
-5-ヘキサコセン

等のノナシクロ[10.10.1.1^{5.8.1}^{14.21.1}^{16.19.0}^{2.11.0}^{4.9.0}^{13.22.0}^{15.20}]-5-ヘキサコセン誘導体；

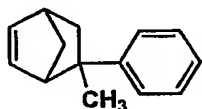
【0070】

【化 21】

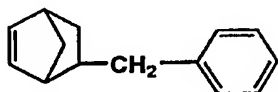
そしてさらには、



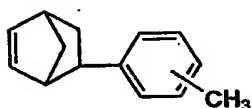
5-フェニルービシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



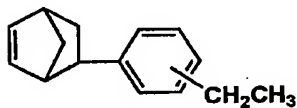
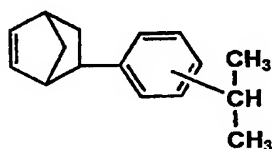
5-メチルー5-フェニル[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-ベンジルービシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

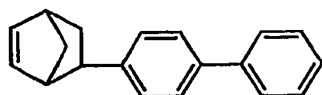


5-トリルービシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

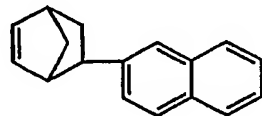
5-(エチルフェニル)ービシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン5-(イソプロピルフェニル)ービシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

【0071】

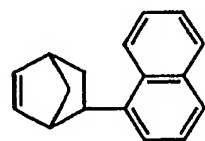
【化22】



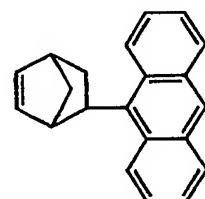
5-(ビフェニル)ービスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーエン



5-(β-ナフチル)ービスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーエン



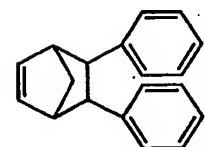
5-(α-ナフチル)ービスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーエン



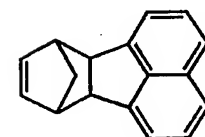
5-(アントラセニル)ービスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーエン

【0072】

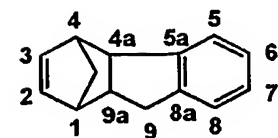
【化23】



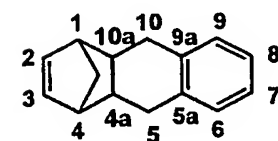
5,6-ジフェニルービスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーエン



シクロペンタジエンーアセナフチレン付加物



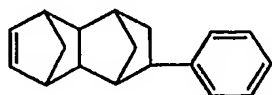
1,4-メタノー1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン



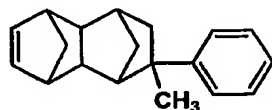
1,4-メタノー1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン

【0073】

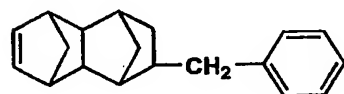
【化 24】



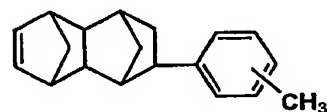
8-フェニル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



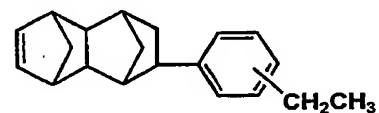
8-メチル-8-フェニル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



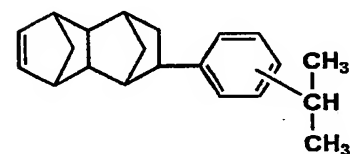
8-ベンジル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



8-トリル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



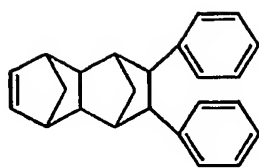
8-(エチルフェニル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



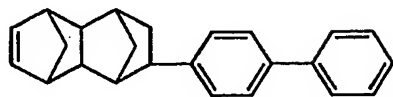
8-(イソプロピルフェニル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

【0074】

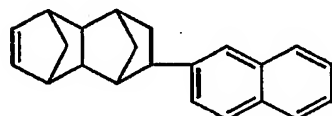
【化 25】



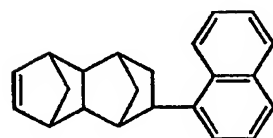
8,9-ジフェニル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



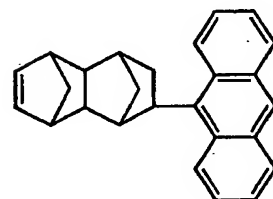
8-(ビフェニル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-(β-ナフチル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



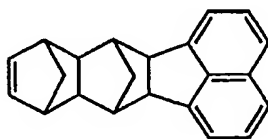
8-(α-ナフチル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



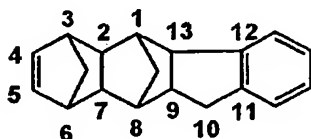
8-(アントラセニル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0075】

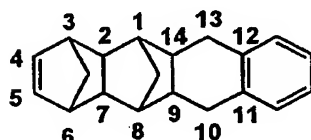
【化26】



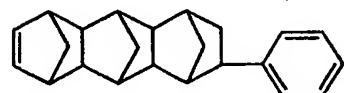
(シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物)にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物



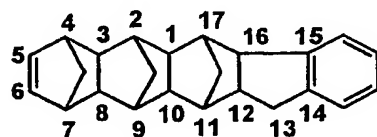
11,12-ベンゾーペンタシクロ[6.5.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.13}]-4-ペンタデセン



11,12-ベンゾーペンタシクロ[6.6.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-ヘキサデセン



11-フェニル-ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-ヘプタデセン



14,15-ベンゾーヘプタシクロ[8.7.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.17}.0^{3.8}.0^{12.16}]-5-エイコセン

【0076】

重合体を構成する非環状オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の直鎖状 α -オレフィン；4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン等の分岐状 α -オレフィン等が挙げられる。好ましくは、炭素原子数が2~20の α -オレフィンが好ましい。このような直鎖状または分岐状の α -オレフィンは置換基で置換されていてもよく、また1種単独、あるいは2種以上組合わせて用いることができる。

【0077】

置換基としては、種々のものが挙げられ特に制限はないが、代表的なものとしてアルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルキニル、複素環、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミ

ノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、ヒドロキシル及びメルカプトの各基、並びにスピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基、スルホニル、スルフィニル、スルホニルオキシ、スルファモイル、ホスホリル、カルバモイル、アシル、アシルオキシ、オキシカルボニル、カルボキシル、シアノ、ニトロ、ハロゲン置換アルコキシ、ハロゲン置換アリールオキシ、ピロリル、テトラゾリル等の各基及びハロゲン原子等が挙げられる。

【0078】

上記上記アルキル基としては炭素数1～32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。アリール基としてはフェニル基が好ましい。

【0079】

アシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基；スルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基；アルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記のアルキル基、アリール基が挙げられる。

【0080】

アルケニル基としては炭素数2～23のもの、シクロアルキル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。シクロアルケニル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましい。

【0081】

ウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基；スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基；複素環基としては5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル等；飽和複素環としては5～7員のものが好ましく、具体的にはテトラヒドロピラニル、テトラヒドロチオピラニル等；複素環オキシ基としては5～7員の複素環を有するものが好ましく、例えば3, 4, 5, 6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ等；複素環チオ基としては5～7員の複素環チオ基が好ましく、例えば2-ピリジルチオ、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジフェノキシー-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ等；シロキシ基としてはトリメチルシロキシ、トリエチルシロキシ、ジメチルブチルシロキシ等；イミド基としては琥珀酸イミド、3-ヘプタデシル琥珀酸イミド、フタルイミド、グルタルイミド等；スピロ化合物残基としてはスピロ[3.3]ヘプタン-1-イル等；有橋炭化水素化合物残基としてはビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル、トリシクロ[3.3.1.1³.7]デカン-1-イル、7, 7-ジメチル-ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

【0082】

スルホニル基としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ハロゲン置換アルキルスルホニル基、ハロゲン置換アリールスルホニル基等；スルフィニル基としては、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；スルホニルオキシ基としては、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基等；スルファモイル基としては、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル等；ホスホリル基としては、アルコキシホスホリル基、アリールオキシホスホリル基、アルキルホスホリル基、アリールホスホリル基等；カルバモイル基としては、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基等；アシル基としては、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；アシルオキシ基としては、アルキルカルボニルオキシ基等；オキシカルボニル基としては、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基等；ハロゲン置換アルコキシ基としては α -ハロゲン置換アルコキシ基等；ハロゲン置換アリールオキシ基としては、テトラフルオロアリールオキシ基、ペンタフルオロアリールオキシ基等；ピロリル基としては1-ピロリル等；テトラゾリル基としては1-テトラゾリル等の各基が挙げられる。

【0083】

上記置換基の他に、トリフルオロメチル、ヘptaフルオローi-プロピル、ノニルフルオローt-ブチル等の各基や、テトラフルオロアリアル基、ペンタフルオロアリアル基等も好ましく用いられる。更に、これらの置換基は、他の置換基で置換されてもよい。

【0084】

本発明の重合体中の非環状モノマー含有量は成形性の観点から20質量%以上であることが好ましく、25~90質量%であることがより好ましく、30~85質量%であることがさらに好ましい。

【0085】

本発明の重合体のガラス転移温度(T_g)は、好ましくは80~250℃、より好ましくは90~220℃、最も好ましくは100~200℃の範囲である。数平均分子量(M_n)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定されるポリスチレン換算値で、好ましくは10,000~1,000,000、より好ましくは20,000~500,000、最も好ましくは50,000~300,000の範囲である。分子量分布は、上記 M_n と、同様にGPCで測定されるポリスチレン換算の質量平均分子量(M_w)との比(M_w/M_n)で表したときに、好ましくは2.0以下である。

【0086】

M_w/M_n が大き過ぎると、成形体の機械的強度や耐熱性が低下する。特に機械的強度、耐熱性、成形加工性を向上させるには、 M_w/M_n が1.8以下がより好ましく、1.6以下が特に好ましい。

【0087】

重合時の温度は、90~300℃までの範囲で行なうことができるが、90℃より低温領域では重合活性の著しい低下を招き、また300℃を超えると高分子量重合体を得られない等の理由から通常90℃~250℃で重合を行なうことが好ましい。圧力は0.1~10MPaの範囲から選ばれる。また、重合体帯域に水素を存在させることによって、生成する重合体の分子量を容易に調整することができる。

【0088】

本発明のオレフィン系樹脂は、1成分の環状モノマーから合成された高分子でもよいが、好適には2成分以上の環状モノマー、あるいは環状モノマーと非環状モノマーを用いて合成された重合体を選ばれる。この重合体については、100成分以上のモノマーを用いて製造してもよいが生産効率重合安定性からモノマーの混合は10成分以下が好ましい。更に好ましいのは、5成分以下である。

【0089】

また、得られた重合体は、結晶性高分子でも非晶性高分子でもかまわないが、好ましくは非晶性高分子がよい。

【0090】

本発明の重合体の炭素-炭素不飽和結合(芳香環含む)を水素添加する方法には、公知の方法を用いることができるが、中でも、水素添加率を高くし、かつ水素添加反応と同時に起こる重合体鎖切断反応を少なくするためには、有機溶媒中、ニッケル、コバルト、鉄、チタン、ロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム及びレニウムから選ばれる少なくとも1つの金属を含む触媒を用いて水素添加反応を行なうのが好ましい。水素化触媒は、不均一触媒、均一触媒のいずれも使用可能である。不均一系触媒は、金属または金属化合物のままで、または適当な担体に担持して用いることができる。担体としては、例えば、活性炭、シリカ、アルミナ、炭化カルシウム、チタニア、マグネシア、ジルコニア、ケイソウ土、炭化珪素等が挙げられ、触媒の担持量は、触媒合計質量に対する金属含有量で、通常0.01~80質量%、好ましくは0.05~60質量%の範囲である。均一系触媒は、ニッケル、コバルト、チタンまたは鉄化合物と有機金属化合物(例えば、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物)とを組み合わせた触媒、またはロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム、レニウム等の有機金属錯体触媒を用いることができる。これらの水素添加触媒は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上組み合わせて使用することができ、

その使用量は、重合体100質量部に対して、通常、0.01~100質量部、好ましくは0.05~50質量部、より好ましくは0.1~30質量部である。

【0091】

水素添加反応温度は、通常0~300℃の温度であり、好ましくは室温~250℃、特に好ましくは50~200℃の温度範囲である。

【0092】

また、水素圧力は、通常0.1~30MPa、好ましくは1~20MPa、より好ましくは2~15MPaである。得られた水素添加物の水素添加率は、耐熱性や耐候性の観点から、¹H-NMRによる測定において、主鎖の炭素-炭素不飽和結合の通常90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは99%以上である。水素化率が低いと、得られる重合体の透過率、低複屈折性、熱安定性等の光学特性が低下する。

【0093】

本発明の重合体の水素添加反応において用いられる溶媒としては、本発明の重合体を溶解し溶媒自体が水素添加されないものであればどのようなものでもよく、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリン等の脂肪族環状炭化水素、メチレンジクロリド、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロルベンゼン、トリクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられ、これらは2種以上混合して使用してもよい。

【0094】

本発明の重合体水素添加物の製造は、重合体溶液から重合体水素添加物を単離した後、再度溶媒に溶解しても可能であるが、単離することなく、上記有機金属錯体と有機アルミニウム化合物からなる水素添加触媒を加えることにより水素添加反応を行う方法を採用することもできる。水素添加反応の終了後、公知の方法により重合体に残存する水素添加触媒を除去することができる。例えば、吸着剤による吸着法、良溶媒による溶液に乳酸等の有機酸と貧溶媒と水とを添加し、この系を常温下あるいは加温下において抽出除去する方法、更には良溶媒による溶液または重合体スラリーを窒素または水素ガスの雰囲気下でトリメチレンジアミン、アニリン、ピリジン、エタレンジアミド、水酸化ナトリウム等の塩基性化合物で接触処理した後に、あるいは接触処理と同時に酢酸、クエン酸、安息香酸、塩酸等の酸性化合物を接触処理した後、洗浄除去する方法等が挙げられる。

【0095】

重合体水素添加物溶液から重合体水素化物の回収法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、攪拌下の貧溶媒中に反応溶液を排出し重合体水素化物を凝固させ濾過法、遠心分離法、デカンテーション法等により回収する方法、反応溶液中にスチームを吹き込んで重合体水素化物を析出させるスチームストリッピング法、反応溶液から溶媒を加熱等により直接除去する方法等が挙げられる。

【0096】

本発明の水素添加方法を用いると水素添加率は90%以上が容易に達成でき、95%以上、特に99%以上とすることが可能であり、そうして得られる重合体水素添加物は容易に酸化されることがなく、優れた重合体水素添加物となる。

【0097】

(樹脂組成物の調製方法)

本発明に係る重合体を用いた樹脂組成物の調製方法について説明する。

【0098】

樹脂組成物は、成型する工程(成型プロセス)の前に特定の加工処理をすることが好ましく、加工処理の段階で通常樹脂に添加される可塑剤、酸化防止剤、その他の添加剤を加えてもよい。

【0099】

樹脂組成物の調製方法としては、混練プロセスまたは混合物を溶媒に溶解、溶媒除去、乾燥を経て組成物を得るプロセス等が好ましい調製方法として挙げられるが、更に好ましい調製方法は混練プロセスである。また、混練プロセスとして、通常の樹脂の配合に用いるプロセスを用いることができる。例えば、ロール、バンバリーミキサ、二軸混練機、ニーダールダ等を用いることができるが、好ましくは、バンバリーミキサ、二軸混練機、ニーダールダ等が挙げられる。樹脂の酸化を防ぐ目的で、密閉系で混練り可能な装置が好適に使用され、さらに好ましくは、窒素やアルゴン等の不活性ガス化で混練プロセスを行うことが望ましい。

【0100】

(光学用樹脂レンズの作製方法)

本発明の光学用樹脂レンズの作製方法について説明する。

【0101】

本発明の光学用樹脂レンズは、まず、樹脂組成物（樹脂単独の場合もあれば、樹脂と添加剤との混合物の場合もある）を調製し、次いで、得られた樹脂組成物を成型する工程を含む。

【0102】

本発明に係る樹脂組成物の成型物は、前記樹脂組成物からなる成型材料を成型して得られる。成型方法としては、格別制限されるものはないが、低複屈折性、機械強度、寸法精度等の特性に優れた成型物を得るためには溶融成型が好ましい。溶融成型法としては、例えば、市販のプレス成型、市販の押し出し成型、市販の射出成型等が挙げられるが、射出成型が成型性、生産性の観点から好ましい。成型条件は使用目的、または成型方法により適宜選択されるが、例えば射出成型における樹脂組成物（樹脂単独の場合または樹脂と添加物との混合物の両方がある）の温度は、成型時に適度な流動性を樹脂に付与して成型品のヒケやひずみを防止し、樹脂の熱分解によるシルバーストリークの発生を防止し、更に、成型物の黄変を効果的に防止する観点から150～400℃の範囲が好ましく、更に好ましくは200～350℃の範囲であり、特に好ましくは200～330℃の範囲である。

【0103】

本発明に係る成型物は、球状、棒状、板状、円柱状、筒状、チューブ状、繊維状、フィルムまたはシート形状等種々の形態で使用することができ、また、低複屈折性、透明性、機械強度、耐熱性、低吸水性に優れるため、本発明の光学用樹脂レンズとして用いられるが、その他の光学部品としても好適である。

(光学用樹脂レンズ)

本発明の光学用樹脂レンズは、上記の作製方法により得られるが、光学部品への具体的な適用例としては、以下のようである。

【0104】

例えば、光学レンズや光学プリズムとしては、カメラの撮像系レンズ；顕微鏡、内視鏡、望遠鏡レンズ等のレンズ；眼鏡レンズ等の全光線透過型レンズ；CD、CD-ROM、WORM（追記型光ディスク）、MO（書き換え可能な光ディスク；光磁気ディスク）、MD（ミニディスク）、DVD（デジタルビデオディスク）等の光ディスクのピックアップレンズ；レーザービームプリンターのfθレンズ、センサー用レンズ等のレーザー走査系レンズ；カメラのファインダー系のプリズムレンズ等が挙げられる。

【0105】

光ディスク用途としては、CD、CD-ROM、WORM（追記型光ディスク）、MO（書き換え可能な光ディスク；光磁気ディスク）、MD（ミニディスク）、DVD（デジタルビデオディスク）等が挙げられる。その他の光学用途としては、液晶ディスプレイ等の導光板；偏光フィルム、位相差フィルム、光拡散フィルム等の光学フィルム；光拡散板；光カード；液晶表示素子基板等が挙げられる。

【0106】

これらの中でも、低複屈折性が要求されるピックアップレンズやレーザー走査系レンズと

して好適であり、特にブルーレーザを用いるピックアップ装置のピックアップレンズに最も好適に用いられる。

【0107】

本発明に係る樹脂組成物の調製時や樹脂組成物の成型工程においては、必要に応じて各種添加剤（配合剤ともいう）を添加することができる。添加剤については、格別限定はないが、酸化防止剤、熱安定剤、耐光安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、近赤外線吸収剤等の安定剤；滑剤、可塑剤等の樹脂改質剤；軟質重合体、アルコール性化合物等の白濁防止剤；染料や顔料等の着色剤；帯電防止剤、難燃剤、フィラー等が挙げられる。これらの配合剤は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は本発明に記載の効果を損なわない範囲で適宜選択される。

【0108】

（可塑剤）

可塑剤としては、特に限定はないが、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、グリコレート系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤等を挙げることができる。

【0109】

リン酸エステル系可塑剤では、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系可塑剤では、例えば、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジー２－エチルヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジフェニルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等、トリメリット酸系可塑剤では、例えば、トリブチルトリメリテート、トリフェニルトリメリテート、トリエチルトリメリテート等、ピロメリット酸エステル系可塑剤では、例えば、テトラブチルピロメリテート、テトラフェニルピロメリテート、テトラエチルピロメリテート等、グリコレート系可塑剤では、例えば、トリアセチン、トリブチリン、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等、クエン酸エステル系可塑剤では、例えば、トリエチルシトレート、トリ－*n*－ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリ－*n*－ブチルシトレート、アセチルトリ－*n*－（２－エチルヘキシル）シトレート等を挙げることができる。

【0110】

（酸化防止剤）

本発明に用いられる酸化防止剤について説明する。

【0111】

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等が挙げられ、これらの中でもフェノール系酸化防止剤、特にアルキル置換フェノール系酸化防止剤が好ましい。これらの酸化防止剤を配合することにより、透明性、耐熱性等を低下させることなく、成型時の酸化劣化等によるレンズの着色や強度低下を防止できる。これらの酸化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択されるが、本発明に係る重合体100質量部に対して好ましくは0.001～5質量部、より好ましくは0.01～1質量部である。

【0112】

フェノール系酸化防止剤としては、従来公知のものが使用でき、例えば、２－*t*－ブチル－６－（３－*t*－ブチル－２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－メチルフェニルアクリレート、２，４－ジ－*t*－アミル－６－（１－（３，５－ジ－*t*－アミル－２－ヒドロキシフェニル）エチル）フェニルアクリレート等の特開昭63-179953号公報や特開平1-168643号公報に記載されるアクリレート系化合物；オクタデシル－３－（３，５－ジ－*t*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、２，２’－

メチレンービス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニルプロピオネート))メタン[すなわち、ペンタエリスリメチル-テトラキス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオネート))]、トリエチレングリコールビス(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート)等のアルキル置換フェノール系化合物；6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリン)-2, 4-ビスオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、4-ビスオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルチオ-4, 6-ビス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-オキシアニリン)-1, 3, 5-トリアジン等のトリアジン基含有フェノール系化合物；等が挙げられる。

【0113】

リン系酸化防止剤としては、一般の樹脂工業で通常使用される物であれば格別な限定はなく、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、10-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のモノホスファイト系化合物；4, 4'-ブチリデンービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジトリデシルホスファイト)、4, 4'-イソプロピリデンービス(フェニル-ジアルキル(C12~C15)ホスファイト)等のジホスファイト系化合物等が挙げられる。これらの中でも、モノホスファイト系化合物が好ましく、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト等が特に好ましい。

【0114】

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリル-チオ-プロピオネート)、3, 9-ビス(2-ドデシルチオエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等が挙げられる。

【0115】

(耐光安定剤)

本発明に用いられる耐光安定剤について説明する。

【0116】

耐光安定剤としては、ベンゾフェノン系耐光安定剤、ベンゾトリアゾール系耐光安定剤、ヒンダードアミン系耐光安定剤等が挙げられるが、本発明においては、レンズの透明性、耐着色性等の観点から、ヒンダードアミン系耐光安定剤を用いるのが好ましい。ヒンダードアミン系耐光安定剤(以下、HALSと記す。)の中でも、THFを溶媒として用いたGPCにより測定したポリスチレン換算のMnが1000~10000であるものが好ましく、2000~5000であるものがより好ましく、2800~3800であるものが特に好ましい。Mnが小さ過ぎると、該HALSをブロック重合体に加熱熔融混練して配合する際に、揮発のため所定量を配合できなかつたり、射出成型等の加熱熔融成型時に発泡やシルバーストリークが生じる等、加工安定性が低下する。また、ランプを点灯させた状態でレンズを長時間使用する場合に、レンズから揮発性成分がガスとなって発生する。逆にMnが大き過ぎると、ブロック重合体への分散性が低下して、レンズの透明性が低下し、耐光性改良の効果が低減する。したがって、本発明においては、HALSのMnを上記範囲とすることにより加工安定性、低ガス発生性、透明性に優れたレンズが得られる。

【0117】

このようなHALSの具体例としては、N, N', N'', N'''-テトラキス-(4, 6-ビス- {ブチル-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) アミノ}-トリアジン-2-イル)-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンとN, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ポリ[{ (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}]、1, 6-ヘキサンジアミン-N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)とモルフォリン-2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの重縮合物、ポリ[(6-モルフォリノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル) (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ]-ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ]等の、ピペリジン環がトリアジン骨格を介して複数結合した高分子量HALS; コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンとの混合エステル化物等の、ピペリジン環がエステル結合を介して結合した高分子量HALS等が挙げられる。

【0118】

これらの中でも、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンとN, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ポリ[{ (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}]、コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合物等のMnが2, 000~5, 000のものが好ましい。

【0119】

本発明に係る樹脂に対する上記配合量は、重合体1.00質量部に対して、好ましくは0.01~2.0質量部、より好ましくは0.02~1.5質量部、特に好ましくは0.05~1.0質量部である。添加量が少な過ぎると耐光性の改良効果が十分に得られず、屋外で長時間使用する場合等に着色が生じる。一方、HALSの配合量が多過ぎると、その一部がガスとなって発生したり、樹脂への分散性が低下して、レンズの透明性が低下する。

【0120】

また、本発明に係る樹脂組成物に、さらに最も低いガラス転移温度が30℃以下である化合物を配合することにより、透明性、耐熱性、機械的強度等の諸特性を低下させることなく、長時間の高温高湿度環境下での白濁を防止できる。

【実施例】

【0121】

〔共重合体及び水素添加物の合成〕

以下、本発明の共重合体及び水素添加物の代表的合成例を示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0122】

なお、得られた共重合体及び水素添加物の物性値は、以下の方法により測定した。

【0123】

平均分子量(Mn): GPCを使用し、得られた共重合体及び水素添加物をクロロホルムに溶解し、TOSOH製HLC-8220GPC、TSK gel Super HM-Mカラムを使用し、40℃において流量0.6ml/minでポリスチレンスタンダードによって分子量を校正した。

【0124】

ガラス転移温度(Tg): 島津製作所製DSC-50により、窒素中10℃/分の昇温

速度で、10mgの共重合体及び水素添加物の粉末を測定し、JIS-K-7121に規定の方法に従いガラス転移温度を求めた。

【0125】

水素添加率：共重合体の水素添加物の粉末を重水素化クロロホルムに溶解し、400MHz¹H-NMRを用いて $\delta = 4.5 \sim 6.0$ ppmの主鎖の炭素-炭素間二重結合に帰属するピークが、水素添加反応によって減少する大きさを算出した。

【0126】

合成例 1

エチレン・ノルボルネン共重合体 [A-1] の合成：本発明

減圧乾燥及び窒素置換した15Lのオートクレーブに、常温でノルボルネン887g (9.42mol)、シクロヘキサン777ml、ジエチルアルミニウムクロリド1.12g (9.33mmol)を加え、続いて攪拌下にエチレンを600kPaまで加圧した後、脱圧し、この加圧脱圧操作を3回繰り返した。その後、系内をエチレンで150kPaに加圧し、昇温を開始し150℃に到達させた。その後エチレンにて内圧が600kPaとなるように加圧した。15分間攪拌した後、ストウフェー社製AA型三塩化チタン436.5mgを系内に添加することによって、エチレンとノルボルネンとの共重合を開始させた。重合中、エチレンを連続的に供給することにより内圧を600kPaに保持した。60分後、重合反応をイソプロピルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、水1Lに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液と1:1の割合で用いて洗浄し触媒残渣を水相に移行させた。この接触混合溶液を静置した後、水相を分離除去しさらに蒸留水で2回水洗し、重合液相を油水分離した。次いで油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、共重合体を析出させた後、アセトンで十分に洗浄し固体部（共重合体）を濾過により採取した。窒素流通下、130℃、47kPaで12時間乾燥した。

【0127】

以上のようにして得られたエチレン・ノルボルネン共重合体 [A-1] の収量は305g、GPCで測定した数平均分子量Mnは117200、Mw/Mnは1.84でありガラス転移点 (Tg) は137℃、ノルボルネン含量は48.6mol%であった。

【0128】

合成例 2

ノルボルネン・1-ヘキセン共重合体 [B-1] の合成：本発明

減圧乾燥及び窒素置換した15Lのオートクレーブに、常温でノルボルネン887g (9.42mol)、1-ヘキセン1178ml (9.42mol)、シクロヘキサン777ml、ジエチルアルミニウムクロリド1.12g (9.33mmol)を加え、続いて攪拌下に窒素を600kPaまで加圧した後、脱圧し、この加圧脱圧操作を3回繰り返した。その後、系内を窒素で150kPaに加圧し、昇温を開始し100℃に到達させた。その後窒素にて内圧が600kPaとなるように加圧した。15分間攪拌した後、ストウフェー社製AA型三塩化チタン436.5mgを系内に添加することによって、ノルボルネンと1-ヘキセンとの共重合を開始させた。重合中、窒素を連続的に供給することにより内圧を600kPaに保持した。60分後、重合反応をイソプロピルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、水1Lに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液と1:1の割合で用いて洗浄し触媒残渣を水相に移行させた。この接触混合溶液を静置した後、水相を分離除去しさらに蒸留水で2回水洗し、重合液相を油水分離した。次いで油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、共重合体を析出させた後、アセトンで十分に洗浄し固体部（共重合体）を濾過により採取した。窒素流通下、130℃、47kPaで12時間乾燥した。

【0129】

以上のようにして得られたノルボルネン・1-ヘキセン共重合体 [B-1] の収量は289g、GPCで測定した数平均分子量Mnは83400、Mw/Mnは1.73でありガラス転移点 (Tg) は127℃、ノルボルネン含量は54.7mol%であった。

【0130】

比較合成例 1

エチレン・ノルボルネン共重合体 [C-1] の合成: 比較例

合成例 1 において、エチルアルミニウムジクロリド 1.18 g (9.33 mmol) を系内に添加する以外は同様に行なった。エチレン・ノルボルネン共重合体 [C-1] の収量は 256 g、GPC で測定した数平均分子量 M_n は 80300、 M_w/M_n は 1.62 でありガラス転移点 (T_g) は 121°C、ノルボルネン含量は 42.9 mol% であった。

【0131】

合成例 3

炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体の合成: 本発明

25 L のオートクレーブに合成例 1 で得られた共重合体粉末 [A-1] 250.0 g を乾燥テトラヒドロフラン (13.5 L) に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (200 mg、0.21 mmol) とトリエチルアルミニウム (125 mg、1.06 mmol) の乾燥テトラヒドロフラン (1.5 L) 溶液を加え、水素圧 8.5 MPa、165°C で 5 時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

【0132】

この共重合体水素添加物溶液を攪拌下のメタノール (50 L) 液に加えて共重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の共重合体水素添加物 [A-2] を得た。得られた共重合体水素添加物の $^1\text{H-NMR}$ から算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は 100% であり、GPC で測定した数平均分子量 M_n は 102500、 M_w/M_n は 1.73 であり、DSC で測定したガラス転移温度は 133°C であった。

【0133】

合成例 4

炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体の合成: 本発明

合成例 3 において合成例 1 で得られた共重合体粉末 [A-1] の代わりに、合成例 2 で得られた共重合体粉末 [B-1] を用いた以外は同様に行ない白色粉末状の共重合体水素添加物 [B-2] を得た。

【0134】

$^1\text{H-NMR}$ から算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は 100% であり、GPC で測定した数平均分子量 M_n は 87100、 M_w/M_n は 1.72 であり、DSC で測定したガラス転移温度は 127°C であった。

【0135】

比較合成例 2

炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体の合成: 比較例

合成例 3 において合成例 1 で得られた共重合体粉末 [A-1] の代わりに、比較合成例 1 で得られた共重合体粉末 [C-1] を用いた以外は同様に行ない白色粉末状の共重合体水素添加物 [C-2] を得た。

【0136】

$^1\text{H-NMR}$ から算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は 100% であり、GPC で測定した数平均分子量 M_n は 77600、 M_w/M_n は 1.60 であり、DSC で測定したガラス転移温度は 118°C であった。

【0137】

本発明の光学用樹脂レンズの用途の一例として、光ディスク用のピックアップ装置に用いる対物レンズとして用いられる例を図 1 を用いて説明する。

【0138】

本形態では、使用波長が405 nmのいわゆるブルーレーザ光源を用いた「高密度な光ディスク」をターゲットとしている。この光ディスクの保護基板厚は0.1 mmであり、記憶容量は約30 GBである。

【0139】

図1は、本発明に用いられる光ピックアップ装置の一例を示す模式図である。

【0140】

光ピックアップ装置1において、レーザダイオード(LD)2は、光源であり、波長 λ が405 nmのブルーレーザが用いられるが、波長が390~420 nmである範囲のものを適宜採用することができる。

【0141】

ビームスプリッタ(BS)3はLD2から入射する光源を対物光学素子(OBL)4の方向へ透過させるが、光ディスク(光情報記録媒体)5からの反射光(戻り光)について、センサーレンズ(SL)6を経て受光センサー(PD)7に集光させる機能を有する。

【0142】

LD2から出射された光束は、コリメータ(COL)8に入射し、これによって無限平行光にコリメートされたのち、ビームスプリッタ(BS)3を介して対物レンズOBL4に入射する。そして光ディスク(光情報記録媒体)5の保護基板5aを介して情報記録面5b上に集光スポットを形成する。ついで情報記録面5b上で反射したのち、同じ経路をたどって、1/4波長板(Q)9によって偏光方向を変えられ、BS3によって進路を曲げられ、センサーレンズ(SL)6を経てセンサー(PD)7に集光する。このセンサーによって光電変換され、電気的な信号となる。

【0143】

なお対物光学素子OBL4は、樹脂によって射出成型された単玉の光学用樹脂レンズである。そしてその入射面側に絞り(AP)10が設けられており、光束径が定められる。ここでは入射光束は3 mm径に絞られる。そして、アクチュエータ(AC)11によって、フォーカシングやトラッキングが行われる。

【0144】

なお、光情報記録媒体の保護基板厚、さらにピットの大きさにより、対物光学素子OBL4に要求される開口数も異なる。ここでは、高密度な、光ディスク(光情報記録媒体)5の開口数は0.85としている。

【0145】

実施例1

〔光学用樹脂レンズの作製〕

(光学用樹脂レンズ1)：本発明

合成例1で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体[A-1]200 gをポリラボシステム(英弘精機(株))を用いて窒素雰囲気下190℃、10分間混練を行った。前記と同一条件で10バッチ混練を行った材料を作製し、粉碎した。粉碎された材料を用いてインライン射出成型機により、型締圧力50 t、金型温度120℃、射出圧力69.0 MPaで射出成型を行い、直径1 cmのレンズを20個作製した。

【0146】

(光学用樹脂レンズ2)：本発明

合成例2で得られたノルボルネン・1-ヘキセン共重合体[B-1]を用いた以外は光学用樹脂レンズ1の作製と同様な方法で直径1 cmのレンズを20個作製した。

【0147】

(光学用樹脂レンズ3)：比較例

比較合成例1で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体[C-1]を用いた以外は光学用樹脂レンズ1の作製と同様な方法で直径1 cmのレンズを20個作製した。

【0148】

〔光学用樹脂レンズの耐久性評価〕

上記で得られた本発明の光学用樹脂レンズ1及び2、比較の光学用樹脂レンズ3を、図

1に示すような光ピックアップ装置の対物レンズとして用い、60℃の雰囲気下、15mWの青色レーザー光（波長405nm）を500時間連、2000時間連続照射した時の各々の連続照射後のレンズの白濁の度合いを目視観察し、下記のようにランク評価した。評価の結果を表1に示す。

【0149】

○：白濁発生等が全くない（実用可）

△：僅かに白濁発生が観察される（実用可）

×：白濁発生等が明らかに観察される（実用不可）

【0150】

【表1】

光学用樹脂レンズ No.	耐久性		備考
	500 時間	2000 時間	
1	○	○	本発明
2	○	△	本発明
3	×	×	比較例

【0151】

表1から、本発明の光学用樹脂レンズ1及び2は、比較のレンズ3に比べて耐久性に優れていることが明らかである。

【0152】

実施例2

〔光学用樹脂レンズの作製〕

（光学用樹脂レンズ4）：本発明

合成例3で得られた共重合体水素添加物〔A-2〕を用いた以外は光学用樹脂レンズ1の作製と同様な方法で直径1cmのレンズを20個作製した。

【0153】

（光学用樹脂レンズ5）：本発明

合成例3で得られた共重合体水素添加物〔B-2〕を用いた以外は光学用樹脂レンズ1の作製と同様な方法で直径1cmのレンズを20個作製した。

【0154】

（光学用樹脂レンズ6）：比較例

比較合成例2で得られた共重合体水素添加物〔C-2〕を用いた以外は光学用樹脂レンズ1の作製と同様な方法で直径1cmのレンズを20個作製した。

【0155】

〔光学用樹脂レンズの耐久性評価〕

上記で得られた本発明の光学用樹脂レンズ4及び5、比較の光学用樹脂レンズ6を、実施例1と同様に評価した。得られた結果を表2に示す。

【0156】

【表2】

光学用樹脂レンズ No.	耐久性		備考
	500 時間	2000 時間	
4	○	○	本発明
5	○	△	本発明
6	×	×	比較例

【0157】

表2から、本発明の光学用樹脂レンズ4及び5は、比較のレンズ6に比べて耐久性に優れていることが明らかである。

【0158】

実施例 3

〔光学用樹脂レンズの作製〕

(光学用樹脂レンズ 7) : 本発明

合成例 1 で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体 [A-1] を実施例 1 の光学用樹脂レンズ 1 の作製と同様な方法で得た粉砕物により、インライン射出成型機で、型締圧力 50 t、金型温度 120℃、射出圧力 67.0 MPa で射出成型を行った。このとき樹脂フィード量 100 g に対し 0.5 g のイルガノックス 1010 (チバスペシャリティケミカルズ社製、フェノール系酸化防止剤) を添加しながら直径 1 cm のレンズを 20 個作製した。

【0159】

(光学用樹脂レンズ 8) : 本発明

合成例 2 で得られたノルボルネン・1-ヘキセン共重合体 [B-1] を用いた以外は光学用樹脂レンズ 7 と同様な方法で直径 1 cm のレンズを 20 個作製した。

【0160】

(光学用樹脂レンズ 9) : 比較例

比較合成例 1 で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体 [C-1] を用いた以外は光学用樹脂レンズ 7 の作製と同様な方法で直径 1 cm のレンズを 20 個作製した。

【0161】

(光学用樹脂レンズ 10) : 本発明

合成例 3 で得られた共重合体水素添加物 [A-2] を用いた以外は光学用樹脂レンズ 7 と同様な方法で直径 1 cm のレンズを 20 個作製した。

【0162】

(光学用樹脂レンズ 11) : 本発明

合成例 4 で得られた共重合体水素添加物 [B-2] を用いた以外は光学用樹脂レンズ 7 と同様な方法で直径 1 cm のレンズを 20 個作製した。

【0163】

(光学用樹脂レンズ 12) : 比較例

比較合成例 2 で得られた共重合体水素添加物 [C-2] を用いた以外は光学用樹脂レンズ 7 の作製と同様な方法で直径 1 cm のレンズを 20 個作製した。

【0164】

〔光学用樹脂レンズの耐久性評価〕

上記で得られた本発明の光学用樹脂レンズ 7、8、10 及び 11、比較の光学用樹脂レンズ 9 及び 12 を、実施例 1 と同様に評価した。得られた結果を表 3 に示す。

【0165】

【表 3】

光学用樹脂レンズ No.	耐久性		備考
	500 時間	2000 時間	
7	○	○	本発明
8	○	△	本発明
9	×	×	比較例
10	○	○	本発明
11	○	○	本発明
12	×	×	比較例

【0166】

表 3 から、本発明の光学用樹脂レンズ 7、8、10 及び 11 は、比較のレンズ 9 及び 12 に比べて耐久性に優れていることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0167】

【図1】本発明の光学用樹脂レンズが対物レンズとして用いられている光ディスク用のピックアップ装置の一例を示す模式図である。

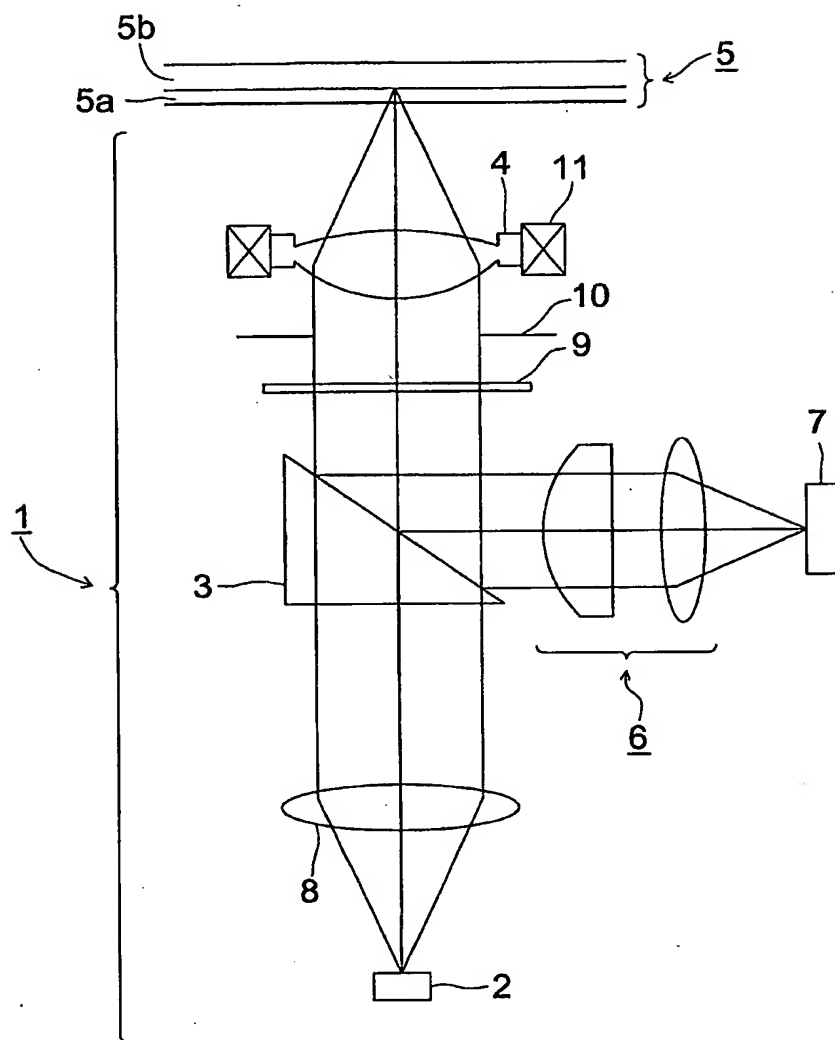
【符号の説明】

【0168】

- 1 光ピックアップ装置
- 2 レーザダイオード
- 3 ビームスプリッタ
- 4 対物光学素子（対物レンズともいう）
- 5 光ディスク
- 5 a 保護基板
- 5 b 情報記録面
- 6 センサーレンズ
- 7 センサー
- 8 コリメータ
- 9 $1/4$ 波長板
- 10 絞り
- 11 アクチュエータ

【書類名】図面

【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 長時間のレーザ照射またはその他の光エネルギー照射条件下でも光学特性が劣化しない高耐久性を示す光学用樹脂レンズを提供すること。

【解決手段】 ハロゲン化チタン及び一般式 $R_n Al X_{3-n}$ (式中、 n は $1 < n \leq 2$ を表し、 R は炭化水素基、 X はハロゲン原子を表す。) で表される有機アルミニウムからなる触媒を用いオレフィンを重合して得られた重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-057289
受付番号	50400337703
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成16年 3月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成16年 3月 2日

特願 2004-057289

出願人履歴情報

識別番号

[303000408]

1. 変更年月日
[変更理由]

2003年10月 1日

名称変更

住所変更

住 所
氏 名

東京都八王子市石川町 2970 番地
コニカミノルタオプト株式会社